

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
26. Oktober 2012 (26.10.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/142638 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C04B 7/43 (2006.01) **C04B 7/60** (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT2012/000109
- (22) Internationales Anmeldedatum:
23. April 2012 (23.04.2012)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
A 577/2011 21. April 2011 (21.04.2011) AT
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **HOLCIM TECHNOLOGY LTD** [CH/CH]; Zürcherstrasse 156, CH-8645 Rapperswil-Jona (CH).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SIPPLE, Ernst-Michael** [DE/AT]; Am Modenapark 11, A-1030 Wien (AT). **MADERO, Carlos, Enrique, Alzate** [CO/SK]; Trieda SNP 403, SK-040 01 Košice (SK). **SZABADOŠ, Peter** [SK/SK]; Jána Smreka 20, SK-841 04 Bratislava (SK). **VAJANSKÝ, Michal** [SK/SK]; Žitná 34, SK-831 06 Bratislava (SK). **ŠVARC, Viktor** [SK/SK]; Ivana

Bukovčana 30, SK-841 08 Bratislava (SK). **KOGLBAUER, Gerald** [AT/AT]; Gorintschach 27, A-9184 St. Jakob im Rosental (AT).

(74) **Anwalt: HAFFNER UND KESCHMANN PATENTANWÄLTE OG**; Schottengasse 30, A-1014 Wien (AT).

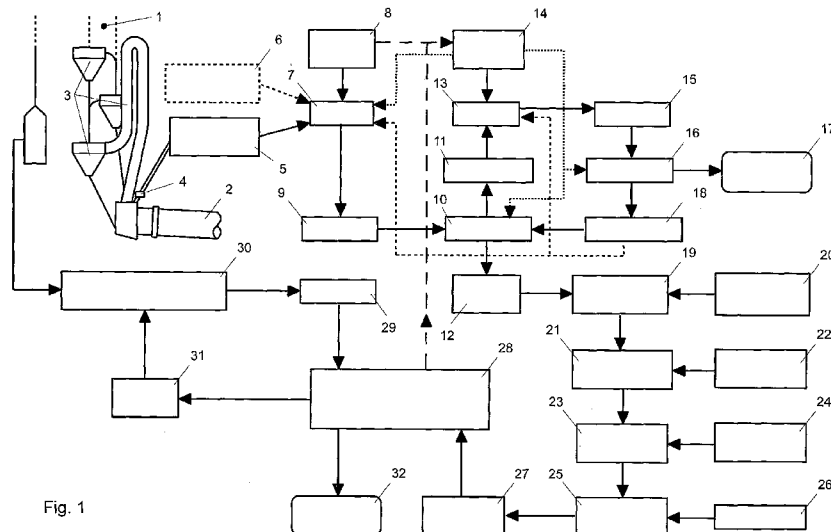
(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** METHOD FOR PROCESSING AND UTILIZING BYPASS DUSTS OBTAINED DURING THE PRODUCTION OF CEMENT

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG UND VERWERTUNG VON BYPASS-STÄUBEN AUS DEM ZEMENTHERSTELLUNGSPROZESS



(57) **Abstract:** The invention relates to a method for processing and utilizing bypass dusts obtained during the production of cement. According to said method, a) the bypass dust is brought in contact with an aqueous phase and the two phases are mixed with each other to obtain a homogeneous slurry, water-soluble components of the bypass dust being dissolved in the aqueous phase, b) a solid-liquid separation is carried out to remove the solids contained in the slurry, brine remaining, c) heavy metals present in the brine are removed and calcium is precipitated as poorly soluble calcium salts Ca-CO_3 to obtain a processed brine, and d) the processed brine is subjected to fractional crystallization.

(57) **Zusammenfassung:**

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2012/142638 A1



MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

Bei einem Verfahren zur Behandlung und Verwertung von Bypass-Stäuben aus dem Zementherstellungsprozess wird wie folgt vorgegangen: a) In-Kontakt-bringen des Bypass-Staubes mit einer wässrigen Phase sowie Vermischen derselben, um eine homogene Aufschlämmung zu erhalten, wobei wasserlösliche Bestandteile des Bypass-Staubes in der wässrigen Phase gelöst werden, b) Durchführen einer Fest-Flüssig-Trennung, um die in der Aufschlämmung enthaltenen Feststoffe abzutrennen, wobei eine Sole verbleibt, c) Abtrennen von in der Sole vorhandenen Schwermetallen und Ausfällen von Calcium als schwerlösliche Calciumsalze Ca-CO_3 , um eine behandelte Sole zu erhalten, d) Unterwerfen der behandelten Sole einer fraktionierten Kristallisation.

Verfahren zur Behandlung und Verwertung von Bypass-Stäuben aus dem Zementherstellungsprozess

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung und Verwertung von Bypass-Stäuben aus dem Zementherstellungsprozess.

Hauptbestandteile von Bypass-Stäuben sind CaO , Al_2O_3 , SiO_2 und Fe_2O_3 sowie kondensierte Verunreinigungen, wie Na_2O , K_2O , SO_3 und Cl .

Bei der Zementherstellung werden die heißen Abgase des Brennofens zur Vorwärmung des Rohmehls benutzt. Infolge der Abkühlung kondensieren die im Abgas enthaltenen dampfförmigen Bestandteile, wie Na_2O , K_2O , SO_3 und Cl und werden mit dem Rohmehl wieder in den Brennofen zurückgeführt. Dadurch entsteht bei der Zementherstellung ein interner Kreislauf von solchen Stoffen, die im Brennofen verdampfen und bei der Vorwärmung des Rohmehls aus dem Abgas auskondensieren. Mit dem Rohmehl oder den Brennstoffen werden ständig neue unvermeidbare Bestandteile eingebracht, sodass die beschriebenen Kreisläufe immer mehr angereichert werden, wenn man nicht ständig einen Teil der heißen Abgase des Brennofens abziehen und damit auch anteilig die verdampften Verunreinigungen aus dem Herstellungsprozess entfernen würde. Dieser Teilgasstrom wird gekühlt und entstaubt und dieser Staub wird im folgenden als Zementofengasbypassstaub, kurz Bypass-Staub bezeichnet, wobei die unvermeidbaren Bestandteile auf den Staubkörnern kondensieren und mit dem Staub aus dem Abgas abgeschieden werden. Der dabei anfallende Bypass-Staub kann je nach Zusammensetzung und je nach der gewünschten Zementqualität als Zementzumahlstoff verwendet werden.

Mit dem Einsatz von alternativen Brennstoffen oder bei Verwendung bestimmter Rohstoffe im Zementherstellungsprozess und der

damit verbundenen Einbringungen von zusätzlichen unvermeidbaren Bestandteilen entstehen ansteigende Mengen an Bypass-Stäuben, die ohne aufwendige Aufbereitung nicht zur Gänze verwendbar sind und deshalb bei vielen Zementherstellern teilweise deponiert werden, was jedoch mit einer erheblichen Umweltbelastung verbunden ist. Die Deponierung ist auch insofern nachteilig, als damit entsprechend hohe Verluste an bei der Zementherstellung brauchbaren Bestandteilen einhergehen. In aller Regel scheitert eine wirtschaftlich sinnvolle Verwendung der Produkte in der Zementindustrie an zu hohen Alkalien-, Chlorid-, Schwefel- oder Schwermetallgehalten.

Es besteht somit die Aufgabe, den bei der Zementherstellung anfallenden Bypass-Staub aufzubereiten, d.h. die brauchbaren Bestandteile von den Verunreinigungen abzutrennen, um einerseits möglichst viel wiederverwendbares Material zu gewinnen und andererseits die die unvermeidbaren Bestandteile enthaltende Fraktion möglichst klein zu halten.

Zur Lösung dieser Aufgabe sieht die Erfindung ein Verfahren gemäß Anspruch 1 vor. Das Verfahren umfasst die Schritte

- a) In-Kontakt-bringen des Bypass-Staubes mit einer wässrigen Phase sowie Vermischen derselben, um eine homogene Aufschlammung zu erhalten, wobei wasserlösliche Bestandteile des Bypass-Staubes in der wässrigen Phase gelöst werden,
- b) Durchführen einer Fest-Flüssig-Trennung, insbesondere einer Vakuumfiltration oder einer Filterpressenfiltration, um die in der Aufschlammung enthaltenen Feststoffe abzutrennen, wobei eine Sole verbleibt,
- c) Abtrennen von in der Sole vorhandenen Schwermetallen und Ausfällen von Calcium, um eine behandelte Sole zu erhalten,

- d) Unterwerfen der behandelten Sole einer fraktionierten Kristallisation.

5 Bevorzugte Weiterbildungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Insbesondere kann hierbei vorgesehen sein, dass das Verhältnis Bypass-Staub zu wässriger Phase in Schritt a) 1:1 bis 1:2 beträgt.

10

Bevorzugt wird in Schritt a) HCl beigegeben und mit den anderen Komponenten zu einer homogenen Aufschlämmung vermischt, um den de Gehalt an Alkalien und Halogeniden anzugleichen.

15 Bevorzugt wird ein erster Abtrennungsschritt gemäß Schritt b) durchgeführt, um eine starke Sole zu erhalten, welche Schritt c) zugeführt wird, wobei die im ersten Abtrennungsschritt abgetrennten Feststoffe mit Hilfe eines wässrigen Mediums aufgeschlämmt werden, wobei die wasserlöslichen Bestandteile der
20 Feststoffe in der wässrigen Phase gelöst werden, und die so erhaltene Aufschlämmung einem zweiten Abtrennungsschritt unterworfen wird, in dem die in der Aufschlämmung enthaltenen Feststoffe abgetrennt werden und eine schwache Sole verbleibt.

25 Bevorzugt umfasst der erste und/oder der wenigstens eine weitere Abtrennungsschritt eine Filtration. Besonders bevorzugt wird die Filtration hierbei mit Hilfe einer Filterpresse vorgenommen.

30 Alternativ kann auch so vorgegangen werden, dass die Fest-Flüssig-Trennung gemäß Schritt b) mittels eines kontinuierlichen Abtrennungsverfahrens durchgeführt wird, wobei die Aufschlämmung und eine wässrige Phase in einer kontinuierlich ar-

beitenden Abtrennungsvorrichtung, insbesondere einem Bandfilter oder Vakuumbandfilter, im Gegenstrom geführt und in Kontakt gebracht werden. Dabei kann nach dem Durchlaufen eines ersten Abschnitts der kontinuierlichen Abtrennungsvorrichtung eine
5 schwache Sole abgezogen und nach dem Durchlaufen eines weiteren Abschnitts der kontinuierlichen Abtrennungsvorrichtung eine starke Sole abgezogen werden.

Bevorzugt kann weiters vorgesehen sein, dass die nach dem zwei-
10 ten und/oder jedem weiteren Abtrennungsschritt verbleibende schwache Sole oder Wasser bzw. die aus der kontinuierlichen Abtrennungsvorrichtung abgezogene schwach Sole zum Aufschlämmen des Bypass-Staubes oder des entstehenden Filterkuchens in Schritt a) und/oder zum Auswaschen des sich im ersten oder
15 zweiten Abtrennungsschritt ergebenden Filterkuchens verwendet wird.

Eine bevorzugte Wiederverwendung der verwertbaren Bestandteile der Bypass-Stäube gelingt dadurch, dass die abgetrennten Fest-
20 stoffe nach einer ggf. erforderlichen Trocknung in den Zementherstellungsprozess rückgeführt werden, insbesondere als Zementzumahlstoff oder als Rohmehlkomponente.

Bevorzugt wird so vorgegangen, dass der Sole im Schritt c) CO_2
25 oder Carbonate, insbesondere Alkalicarbonat wie beispielsweise Na_2CO_3 oder K_2CO_3 als Fällungsmittel zum Ausfällen von CaCO_3 zugesetzt wird. CO_2 -hältiges Abgas kann hierbei mit Vorteil aus dem Brennofen entnommen und in Schritt c) als Fällungsmittel eingesetzt werden. Alternativ kann diese Fällung mit anderen
30 Chemikalien durchgeführt werden insoweit diese schwerlösliche Calciumsalze bilden. Zum Beispiel kann eines dieser schwerlöslichen Salze ein Calcium-oxalat sein.

Um auch die gefällten Ca-Salze im Rahmen des Zementherstellungsprozesses wiederverwerten zu können, wird bevorzugt so vorgegangen, dass das in Schritt c) ausgefällte Ca-Salz der Aufschlammung in Schritt a) zugegeben und in Schritt b) als Feststoff abgetrennt wird.

Bevorzugt erfolgt die Abtrennung von Schwermetallen mittels Sulfidfällung. Als Fällungsmittel für die Sulfidfällung wird hierbei mit Vorteil Na_2S eingesetzt. Es hat sich herausgestellt, dass es bei der Verwendung von Na_2S nicht erforderlich ist, vorher ein Oxidationsmittel zuzusetzen (zum Beispiel Eisensulfat). Diese Oxidation dient bei herkömmlichen Verfahren dazu, niedervalente Metalle zu oxidieren, da es bekannt ist, dass die Sulfide von höhervalenten Metallen schwerer löslich sind und damit leichter ausgefällt werden können. Versuche haben jedoch gezeigt, dass das Weglassen dieser oxidativen Reaktion überraschender Weise keine wesentliche Löslichkeitserhöhung der niedervalenten Metallsalze zur Folge hat. Das sich aufgrund des Weglassens der Oxidation ergebende einstufige Verfahren (direktes Füllen) stellt im Vergleich zu den herkömmlichen zweistufigen Verfahren (Oxidieren und Fällen) eine erhebliche Vereinfachung dar.

Mit Vorteil wird weiters so vorgegangen, dass das Ausfällen von Ca nach dem Ausfällen der Schwermetalle erfolgt. Nach der Fest-Flüssig-Trennung enthält die Sole in der Regel nämlich einen messbaren und signifikanten Anteil von gelöstem Calciumhydroxid. Der pH-Wert dieser Lösung ist ca. 12, was dem pH-Wert einer gesättigten Calciumhydroxidlösung entspricht. Wenn nun die Sulfidfällung vorgenommen wird, bevor Ca ausgefällt wird, wird die Sulfidfällung in einer gepufferten alkalischen Lösung durchgeführt. Dabei wurde erkannt, dass die Schwermetallfällung in einer mit Kalziumhydroxid gepufferten alkalischen

Lösung und ohne vorherige Oxidation niedervalenter Metallsalze in überraschender Weise weitgehend vollständig abläuft. Deshalb erlaubt es die angegebene Verfahrensweise, in einer Bypass-Staub-Sole vorkommende Metalle nahezu quantitativ abzusondern.

5

Sofern die Bypass-Stäube Lithium enthalten, kann bevorzugt so vorgegangen werden, dass Schritt c) weiters das Ausfällen von Lithium als Li_2CO_3 umfasst, wobei als Fällungsmittel bevorzugt Carbonate verwendet werden die eine größere Löslichkeit als Li_2CO_3 aufweisen. Insbesondere kann diese Fällung mit Na_2CO_3 oder K_2CO_3 durchgeführt werden.

Bevorzugt umfasst Schritt c) nach der Abtrennung von Schwermetallen und ggf. nach dem Ausfällen von Calcium weiters das Zusetzen eines starken Oxidationsmittels von außen, insbesondere H_2O_2 , bzw. die Erzeugung von oxidierenden Bedingungen innerhalb der Lösung, um Sulfid-Anionen (S^{2-}) zu entfernen. Bei einem Verfahren, bei dem zuerst die Schwermetalle und erst danach Ca ausgefällt wird, kann das starke Oxidationsmittel entweder unmittelbar nach dem Ausfällen der Schwermetalle oder nach dem Ausfällen von Ca zugegeben werden. Da das Einleiten von CO_2 den pH-Wert ins Saure verschiebt, ist es jedoch vorzuziehen, die Zerstörung der Sulfid-Anionen direkt nach der Schwermetallfällung durchzuführen. Es wurde aber herausgefunden, dass der Niederschlag von Kalzium selbst in der hochkonzentrierten Alkalisalzlösung der Bypassstaubsole quantitativ verläuft, insbesondere an einem alkalischen pH von 12 (also auch vor der Sulfidzerstörung) und auch nach der Neutralisation.

Bei einem Verfahren, bei dem zuerst die Schwermetalle und erst danach Ca ausgefällt wird, kann der Schwermetallniederschlag vor dem Calciumcarbonatniederschlag abgetrennt werden. Es wurde allerdings festgestellt, dass der Schwermetallniederschlag

nicht vor dem Calciumcarbonatniederschlag abgetrennt werden muss. Im Gegenteil kann es sogar ein Vorteil sein, beide Niederschläge gleichzeitig vorliegen zu haben. Zu diesem Zweck wurde unter Ausnutzung der physico-chemischen Eigenschaften der Schwermetall- und Calciumcarbonatniederschläge in der Bypassstaubsole ein darauf abgestimmten Separationsprozess entwickelt. Es konnte nämlich festgestellt werden, dass die Schwermetallsalze sehr instabile Aggregate/Agglomerate bilden, welche sich während einer Filtration in Einzelteilchen zerlegen würden. Eine Filtration der Niederschläge wird daher generell als weniger bevorzugt betrachtet.

Ein Vergleich der Sedimentationsgeschwindigkeiten von Schwermetallniederschlägen und Calciumcarbonatniederschlägen zeigte, dass die Schwermetalle schneller sedimentieren. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass eine Sedimentation einer Suspension, in der beide Niederschläge vorliegen, schneller abläuft als in den "getrennten" Suspensionen (in denen eine Sedimentation nach der anderen durchgeführt wird). Es wurde beobachtet, dass die gefällten Schwermetallsulfide stark agglomerieren, was auf ihre hohe Oberflächenladung schließen lässt. Diese Salze wirken daher wie "Sedimentationshilfstoffe". Die physico-chemische Erklärung ist, dass die "geladenen" Schwermetallniederschläge als Flockulationsmittel für die Carbonatniederschläge agieren und dann die "gemischten" Agglomerate/Aggregate schwerer (größer) werden und schneller sedimentieren als die getrennten Suspensionen.

Folgende Verfahrensweise ist daher bevorzugt: Zuerst wird die Schwermetallfällung durchgeführt und dann wird ohne festflüssig Trennung und vor oder nach der Natriumsulfid-Zerstörung die Karbonatfällung vorgenommen. Diese Suspension wird dann

durch Co-Sedimentation von Metallsulfiden und Calciumkarbonaten in eine flüssige und eine feste Phase separiert.

Bevorzugt wird am Ende von Schritt c) eine starke Säure, insbesondere HCl zugesetzt, um den pH-Wert abzusenken. Dieser Schritt hat die folgenden Vorteile. Der pH-Wert wird auf einen neutralen Wert (ungefähr 7-8) abgesenkt, sodass aus der alkalischen Lösung eine einfache gesättigte Salzlösung wird. Weiters wird ein Überschuss des Oxidationsmittels H_2O_2 zerstört. Dies stellt eine "chemische Vorbereitungsstufe" dar, um die nachfolgende Kristallisation zu vereinfachen. Es wurde nämlich erkannt, dass die Zerstörung von H_2O_2 dazu führt, dass die Lösung während der Kristallisation (im eventuellen Unterdruck oder beim Aufheizen) nicht stark schäumt. Dieses Schäumen würde wegen der Gasbildung der H_2O_2 Zerstörung einen Zeitverlust im Kristallisationsprozesses bedeuten. Außerdem wird durch die Zugabe von HCl ausgeschlossen, dass sich etwaige Peroxyde oder andere oxidierte Verbindungen aus dem verbleibenden Oxydationsmittel bilden können. Die Verfahrensweise ist dementsprechend sicherer als ohne diesen Neutralisationsschritt. Schließlich wurde erkannt, dass in der großtechnischen Anlage Werkstoffe ausgewählt werden können, die sonst durch das starke Oxidationsmittel zerstört würden. Die Salzsäure zur Neutralisation der Lösung wurde speziell ausgewählt, da der Lösung damit nur Chlorid-Ionen zugefügt werden, wodurch eine Verunreinigung der Lösung mit anderen Anionen vermieden wird.

Bevorzugt wird Abwärme aus dem Zementherstellungsprozess, insbesondere aus dem Vorwärmer oder dem Klinkerkühler bei der fraktionierten Kristallisation zum Verdampfen der behandelten Sole in Schritt d) verwendet. Die Abwärme aus dem Zementherstellungsprozess, insbesondere aus dem Vorwärmer oder dem Klin-

kerkühler kann ggf. auch zur Trocknung des in Schritt d) erhaltenen Salzes verwendet werden.

Insbesondere ist es hierbei günstig, wenn die Abwärme aus dem Zementherstellungsprozess, insbesondere dem Vorwärmer oder dem Zementkühler einer Dampferzeugung zugeführt wird und der Dampf zum Erwärmen und Verdampfen der behandelten Sole in Schritt d) verwendet wird, wobei das verdampfte Wasser der Sole zumindest teilweise der Dampferzeugung zugeführt wird. Als Wärmeübertragung kann zusätzlich auch ein Wärmeträgeröl Verwendung finden.

Eine Wiederverwendung des Prozesswassers gelingt bevorzugt dadurch, dass das in Schritt d) verdampfte Wasser der Sole zumindest teilweise zum Aufschlännen der Bypass-Stäube und/oder zum Aufschlännen oder Auswaschen der in den verschiedenen Abtrennungsschritten abgetrennten Feststoffe verwendet wird.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von in der Zeichnung schematisch dargestellten Ausführungsbeispielen näher erläutert. In dieser zeigen Fig. 1 ein erstes Ausführungsbeispiel und Fig. 2 ein abgewandeltes Ausführungsbeispiel.

In Fig. 1 ist ein Zementherstellungsprozess schematisch mit 1 bezeichnet und weist einen Drehrohrofen 2 sowie ein an das Aufgabeeende des Drehrohrofens 2 angeschlossenes Vorkalzinator- bzw. Vorwärmersystem 3 auf. An der schematisch mit 4 bezeichneten Stelle werden dem Zementherstellungsprozess Bypass-Stäube entnommen und in einem Silo 5 aufbewahrt. In einem weiteren Silo 6 werden ggf. an anderer Stelle des Zementherstellungsprozesses entnommene Stäube gelagert. Gemäß Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Stäube aus dem Silo 5 bzw. 6 einer Mischvorrichtung 7 zugeführt, in der die Stäube mit einer wässrigen Phase und/oder schwacher Alkalisole, die in einem

Tank 8 und 14 bzw. 18 gelagert ist, in Kontakt gebracht sowie intensiv vermischt, um eine homogene Aufschlammung zu erhalten. Optional kann in den in der Mischvorrichtung 7 stattfindenden Löseprozess Salzsäure zugegeben werden, um den Gehalt an Alkalien und Halogeniden anzugleichen. Mit 9 ist schematisch ein Extraktionsschritt bezeichnet, in dem die löslichen Bestandteile der Aufschlammung aus den festen Bestandteilen ausgewaschen und in der wässrigen Phase gelöst werden. Die Aufschlammung wird einer Filterpresse 10 zugeführt, indem der Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführt wird. Hierbei werden die in der Aufschlammung enthaltenen Feststoffe abgetrennt, wobei ein Filterkuchen 11 erhalten wird und eine starke Alkalisole 12 verbleibt. Der Filterkuchen 11 wird in der Folge in der Mischvorrichtung 13 mit Hilfe von Prozesswasser 14 und/oder schwacher Alkalisole aufgeschlämmt, wobei ein weiterer Extraktionsschritt 15 durchgeführt wird, indem die im ersten Abtrennungsschritt im Filterkuchen verbliebenen löslichen Bestandteile ausgewaschen werden. In einer anschließenden weiteren Filterpresse 16 werden die festen Bestandteile in einem zweiten Abtrennungsschritt abgetrennt, und es wird ein Filterkuchen 17 erhalten, wobei eine schwache Alkalisole 18 verbleibt. Der Filterkuchen 17 wird in der Folge ggf. getrocknet und kann dem Zementherstellungsprozess 1 als Rohmehlkomponente oder als Zementzumahlstoff rückgeführt werden.

25

Die schwache Alkalisole 18 wird der Filterpresse 10 zugeführt, sodass die in der schwachen Sole 18 enthaltenen gelösten Bestandteile schließlich in der starken Sole 12 enthalten sind.

30

Die starke Alkalisole 12 wird gemäß Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens einer Ausfällung 19 von Calcium unterworfen, wobei das Fällungsmittel z.B. von CO₂ 20 gebildet ist. Hierbei fällt das schwerlösliche Calcium-Salz in Sedimentationstanks

aus und das ausgefällte Calcium wird abgetrennt. In einem weiteren Schritt 21 werden Schwermetalle aus der Alkalisole ausgefällt, wobei dies unter Zugabe von Sulfiden 22, insbesondere Na_2S erfolgt. Die Ausfällung erfolgt wiederum in Sedimentationstanks, wobei die ausgefällten Schwermetalle abgetrennt werden. Alternativ kann die Schwermetallfällung auch vor der Ca-Fällung erfolgen. In einer Verfahrensvariante können die ausgefällte Schwermetalle und die ausgefällten Calciumsalze auch gemeinsam abgetrennt werden.

Anschließend werden Sulfidanionen im Schritt 23 durch Zugabe oder Erzeugung eines starken Oxidationsmittels 24 oxidiert. Weiters wird in einem Schritt 25 der pH-Wert durch Zugabe einer starken Säure 26, insbesondere HCl abgesenkt.

Es resultiert eine behandelte, gereinigte Sole 27, die einer fraktionierten Kristallisation 28 unterzogen wird. Zum Erwärmen und Verdampfen der Sole wird Wasserdampf 29 herangezogen, der mit Hilfe von Abwärme 30 aus dem Vorwärmerabgas oder aus der Klinkerkühlerabluft erzeugt wird. Zur Erzeugung des Wasserdampfs 29 wird das verdampfte Wasser 31, sprich Brüdenwasser, aus der fraktionierten Kristallisation 28 herangezogen. Das Brüdenwasser aus der fraktionierten Kristallisation 28 kann, wie mit strichlierter Linie angedeutet, weiters auch als Prozesswasser 14 wiederverwendet werden.

Aus der fraktionierten Kristallisation 28 resultieren verschiedene Salze 32, wobei es sich vorwiegend um KCl , NaCl und deren Gemische handelt und. KCl kann besonders vorteilhaft in der Düngerindustrie verwendet werden. NaCl sowie die KCl/NaCl -Gemische können beispielsweise als Enteisungsmittel, insbesondere für Verkehrsflächen oder auch in der Aluminiumindustrie Verwendung finden. Optional werden die aus der Kristallisation

28 kommenden Salze einer nicht dargestellten Salztrocknung unterworfen, sodass getrocknete Alkalisalze 32 erhalten werden.

In Fig. 2 wurden für gleiche Verfahrensschritte oder Anlagenteile die selben Bezugszeichen verwendet wie in Fig. 1. Das Ausführungsbeispiel nach Fig. 2 entspricht mit Ausnahme der nachfolgend angeführten Unterschiede dem Ausführungsbeispiel nach Fig. 1.

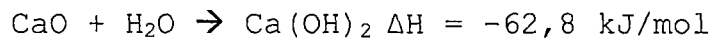
10 Abweichend von der Ausbildung gemäß Fig. 1 wird beim Verfahren gemäß Fig. 2 in den in der Mischvorrichtung 7 stattfindenden Löseprozess Salzsäure 33 zugegeben, um den Gehalt an Alkalien und Halogeniden anzugleichen. Mit 9 ist schematisch ein Extraktionsschritt bezeichnet, in dem die löslichen Bestandteile der
15 in der Mischvorrichtung 7 erhaltenen Aufschlammung aus den festen Bestandteilen ausgewaschen und in der wässrigen Phase gelöst werden. Die Aufschlammung wird anschließend einem Vakuumbandfilter 35 zugeführt. Im Vakuumbandfilter werden die Aufschlammung und Prozesswasser (aus 14) im Gegenstrom zueinander
20 geführt. Nach einem in Transportrichtung der Aufschlammung ersten Abschnitt des Vakuumbandfilter wird eine starke Sole 12 abgezogen, die wie in Fig. 1 einer Behandlung unterworfen wird.

Schließlich werden die aus der Kristallisation 28 kommenden
25 Salze einer Salztrocknung 34 unterworfen, sodass getrocknete Alkalisalze 32 erhalten werden.

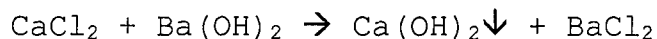
Die wichtigsten physikalischen und chemischen Reaktionen, die bei den vorliegenden Ausführungsbeispielen genutzt werden können,
30 werden im Folgenden beschrieben:

Bildung von Kalkhydrat

Die wichtigste chemische Reaktion ist die Umwandlung des freien Kalks der Bypass-Stäube zu Kalkhydrat. Die Reaktion ist stark exotherm und führt zu einer schnellen Erhitzung der Mischung. Aus Sicherheitsgründen ist es notwendig, den Staub in das Wasser und nicht umgekehrt zu geben, da es in diesem Fall zu einer Staubexplosion kommen kann. Die chemische Gleichung für diese Reaktion lautet wie folgt:



Neben dieser Reaktion kann auch die Reaktion von gut löslichen Hydroxiden mit gut löslichen Calciumsalzen, wie beispielsweise CaCl_2 zu Kalkhydrat führen. Das Reaktionsgleichgewicht wird durch das Ausfällen von Kalkhydrat auf die Seite der Produkte verschoben.



Kalkhydrat ist eine zwar sehr starke, jedoch nur sehr schwach lösliche Lauge. Durch den in der Sole enthaltenen Salzgehalt steigt die Löslichkeit von Kalkhydrat an ("Einsalzeffekt"), wodurch sich ein pH-Wert der Sole von ungefähr 12-13 einstellt.

Sekundärreaktionen von Kalkhydrat

Eine Reihe von Metallen und Schwermetallen bilden bei pH-Werten von > 7 schwerlösliche Hydroxide. Das bedeutet, dass der Großteil der Schwermetalle durch das Kalkhydrat in der Aufschlammung gebunden wird. Nur die Alkalimetalle Natrium und Kalium sowie Barium und Strontium werden vom Kalkhydrat nicht eingefangen. Es ist bevorzugt, dass die Reinigung der Salze aus der Sole bereits an diesem Punkt des Verfahrens erfolgt. Anderer-

seits ist es nicht möglich, die Schwermetalle aus den Bypass-Stäuben mit dieser Art der Behandlung zu eliminieren.

Limitierung der Löslichkeit von Gips

- 5 Kalkhydrat ist löslicher als Gips (CaSO_4), weshalb aufgrund des Lösungsgleichgewichts in dem gemischten System Calciumsulfat-Calciumhydroxid-Wasser ($t = 25^\circ\text{C}$), die Löslichkeit von Calciumsulfat deutlich herabgesetzt ist. Die Konzentration des gelösten Calciumsulfates beträgt ungefähr 1,4 mMol pro Liter, was
10 weniger als einem Drittel der normalerweise zu erwartenden Konzentration entspricht.

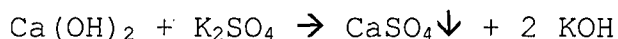
Sulfatfällung

15 ***Gipsbildung durch Fällung***

Leichter lösliche Sulfate reagieren mit Kalkhydrat unter Ausbildung von Gips. Hierbei gibt es zwei verschiedene Reaktionsprinzipien, nämlich die einfache und die doppelte Fällung.

20 Einfache Fällung

Eine typische Einzelfällungsreaktion tritt zwischen Alkalisulfaten und gelösten Kalkhydraten auf:

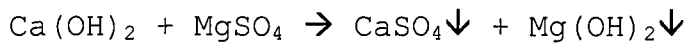


25

Diese Reaktionsart ist der Grund dafür, dass der pH bei Werten von > 7 gehalten wird, auch nach der Fällung des gelösten Kalkhydrats als Kalkstein.

30 Doppelfällungsreaktion

Eine typische Doppelfällungsreaktion findet zwischen gut löslichen Sulfaten und gelösten Kalkhydraten unter Ausbildung von schlecht löslichen Hydroxiden statt:



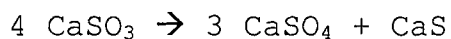
5 Diese Reaktionsart ist der Grund dafür, dass die Sole im Wesentlichen kein Magnesium enthält, auch wenn der Magnesiumgehalt im Staub hoch ist.

Gipsbildung durch Redox-Reaktionen

10 Manchmal ist Calciumsulfit im Staub vorhanden, der aufgrund seiner Instabilität im Wasser sofort mit Calciumsulfat zu reagieren beginnt. Hierbei gibt es im Wesentlichen zwei Reaktionsprinzipien, nämlich die Disproportionierung und die Oxidation.

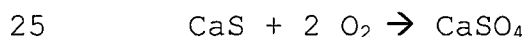
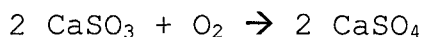
Disproportionierung von Calciumsulfit

15 Die Disproportionierung findet normalerweise statt auch wenn kein Oxidationsmittel zugegen ist:



20 Oxidationen

In Anwesenheit von Oxidationsmitteln wird Gips direkt entweder aus Calciumsulfit oder aus Calciumsulfid gebildet:

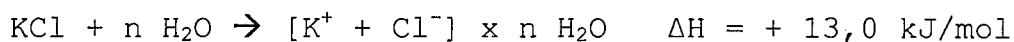
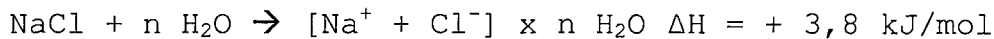


Fällung durch Gips

Spuren von Gips lösen sich und liefern Sulfationen, die für die Fällung von Barium, Strontium und Blei von größter Bedeutung
30 sind. Die genannten Metalle werden also als ihre Sulfate ausgefällt.

Auflösen der löslichen Alkalichloride

Die Chloride von Natrium und Kalium bleiben von der Anwesenheit von freiem Kalk unbeeinflusst. Weiters wird zu ihrer Lösung ein
5 Teil der Energie aufgewendet, die bei der Bildung von Kalkhydrat frei wird:

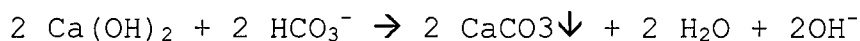
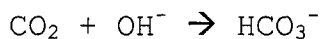


10

Karbonatfällung von Kalkhydrat

Eine der Reaktionen bei der Nachbehandlung der Sole ist die Entfernung des gelösten Kalkhydrats durch eine Karbonatfällung.

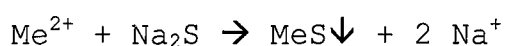
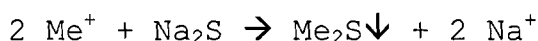
15 Der einfachste Weg ist direktes Einblasen von CO₂-reichem Gas in die Sole. Die Reaktionsgleichung lautet wie folgt:

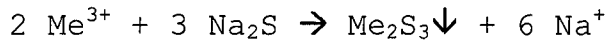


20

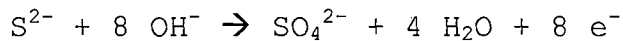
Sulfidfällung von Schwermetallen

Die meisten Schwermetalle formen sehr schwer lösliche Sulfide aus. Daher ist die Sulfidfällung ein stabiler und sicherer Weg
25 Schwermetalle selbst in Spuren zu entfernen. Das Reagenz für die Fällung ist entweder gasförmiges H₂S oder eine Lösung von Na₂S. Im ersten Fall ist das Zudosieren einigermaßen schwierig, weshalb die Verwendung einer Na₂S-Lösung praktikabel ist. Die prinzipielle Reaktion der Sulfidfällung ist im Folgenden angegeben, wobei "Me" jegliches Schwermetall bezeichnet:
30



**Nebenreaktionen der Sulfidfällungen**

Das Sulfidion ist ein stark reduzierendes Reagenz, wobei die
5 Oxidation des Sulfidions im Vergleich zu sauren oder neutralen
Bedingungen in alkalischer Umgebung beim Sulfation endet:



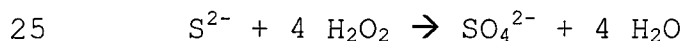
10 Das hohe Reduktionspotenzial der Oxidationshalbreaktionen führt
zur Reduktion von oxidierten Metallionen wie beispielsweise
 Cr^{6+} , welches in der Folge wiederum zu Cr^{3+} reduziert wird.

Nachbehandlungsreaktionen

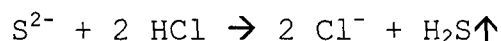
15

Entfernung von überschüssigen Sulfiden

Aufgrund der Notwendigkeit, den pH-Wert der Sole abzusenken,
muss der Überschuss an Sulfiden vor der Zugabe von Säure ent-
fernt werden. Dies wird in einfacher Weise durch Oxidation mit
20 starken Oxidationsmitteln wie beispielsweise H_2O_2 durchgeführt.
Die größten Vorteile von H_2O_2 sind dessen harmlose Zerfallspro-
dukte, nämlich Wasser und Sauerstoff. Die prinzipielle Oxidati-
onsreaktion lautet wie folgt:



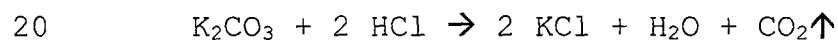
Diese Reaktion soll bevorzugt durchgeführt werden, da in dem
Fall, dass die Sulfide nicht vor der pH-Absenkung entfernt wer-
den, die folgende Reaktion auftritt, die hochgiftigen Schwefel-
30 wasserstoff bildet:



pH-Einstellung der Sole

Der pH-Wert beim vorliegenden Verfahren ist von der Bildung des Kalkhydrats bis zur Entfernung des Sulfidüberschusses stark basisch. Dies ist ausgesprochen günstig hinsichtlich der Aus-
5 bildung einer passivierenden Schicht als Korrosionsschutz von eisenhaltigen Armaturen, die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Einsatz gelangen. Jedoch muss der pH-Wert vor der abschließenden Behandlung in einem Kristallisa-
10 tor zur Erhöhung von Ausbeute und Reinheit der Salze abgesenkt werden.

Bevorzugt wird bei der Absenkung darauf geachtet, dass der Korrosionsschutz der Boilermaterialien nicht wesentlich gemindert wird, insbesondere auf einen pH-Wert von 8-9. Die Absenkung des
15 pH-Wertes wird durch Zugabe von Salzsäure erreicht, da Salzsäure auf die Qualität der letztlich erhaltenen Salzprodukte den geringsten Einfluss hat. Vorhandene Hydroxide und Karbonate werden großteils zu Wasser und CO₂ umgewandelt:



Patentansprüche:

1. Verfahren zur Behandlung und Verwertung von Bypass-Stäuben aus dem Zementherstellungsprozess, umfassend die Schritte
 - 5 a) In-Kontakt-bringen des Bypass-Staubes mit einer wässrigen Phase sowie Vermischen derselben, um eine homogene Aufschlammung zu erhalten, wobei wasserlösliche Bestandteile des Bypass-Staubes in der wässrigen Phase gelöst werden,
 - b) Durchführen einer Fest-Flüssig-Trennung, insbesondere ei-
10 ner Vakuumfiltration oder einer Filterpressenfiltration, um die in der Aufschlammung enthaltenen Feststoffe abzutrennen, wobei eine Sole verbleibt,
 - c) Abtrennen von in der Sole vorhandenen Schwermetallen und Ausfällen von Calcium, um eine behandelte Sole zu erhal-
15 ten,
 - d) Unterwerfen der behandelten Sole einer fraktionierten Kristallisation.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
20 das Verhältnis Bypass-Staub zu wässriger Phase in Schritt a) 1:1 bis 1:2 beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) HCl beigegeben wird.
25
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein erster Abtrennungsschritt gemäß Schritt b) durchgeführt wird, um eine starke Sole zu erhalten, welche Schritt c) zugeführt wird, und dass die im ersten Abtrennungsschritt
30 abgetrennten Feststoffe mit Hilfe eines wässrigen Mediums aufgeschlämmt werden, wobei die wasserlöslichen Bestandteile der Feststoffe in der wässrigen Phase gelöst werden, und die so erhaltene Aufschlammung wenigstens einem weiteren Abtrennungs-

schritt unterworfen wird, in dem die in der Aufschlammung enthaltenen Feststoffe abgetrennt werden und eine schwache Sole verbleibt.

5 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der erste und/oder der wenigstens eine weitere Abtrennungsschritt eine Filtration umfasst.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass
10 die Filtration mit Hilfe einer Filterpresse vorgenommen wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Fest-Flüssig-Trennung gemäß Schritt b) mittels eines kontinuierlichen Abtrennungsverfahrens durchgeführt wird,
15 wobei die Aufschlammung und eine wässrige Phase in einer kontinuierlich arbeitenden Abtrennungsvorrichtung, insbesondere einem Bandfilter oder Vakuumbandfilter, im Gegenstrom geführt und in Kontakt gebracht werden.

20 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Durchlaufen eines ersten Abschnitts der kontinuierlichen Abtrennungsvorrichtung eine schwache Sole abgezogen und nach dem Durchlaufen eines weiteren Abschnitts der kontinuierlichen Abtrennungsvorrichtung eine starke Sole abgezogen wird.

25 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die nach dem zweiten und/oder wenigstens einem weiteren Abtrennungsschritt verbleibende bzw. die aus der kontinuierlichen Abtrennungsvorrichtung abgezogene schwache
30 Sole zum Aufschlammern des Bypass-Staubes in Schritt a) und/oder zum Auswaschen oder Aufschlammern des sich im ersten oder wenigstens einem weiteren Abtrennungsschritt ergebenden Filterkuchens verwendet wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die abgetrennten Feststoffe nach einer ggf. erforderlichen Trocknung in den Zementherstellungsprozess rückgeführt werden, insbesondere als Zementzumahlstoff oder als Rohmehlkomponente.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Sole im Schritt c) ein Fällungsmittel, insbesondere CO_2 oder Carbonate, insbesondere Alkalicarbonat wie beispielsweise Na_2CO_3 oder K_2CO_3 , zum Ausfällen von Calciumsalzen, insbesondere CaCO_3 , zugesetzt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass CO_2 haltiges Abgas aus dem Brennofen entnommen und in Schritt c) als Fällungsmittel eingesetzt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das in Schritt c) ausgefällte Calciumsalz der Aufschlämmung in Schritt a) zugegeben und in Schritt b) als Feststoff abgetrennt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Abtrennung von Schwermetallen mittels Sulfidfällung erfolgt.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass als Fällungsmittel für die Sulfidfällung Na_2S eingesetzt wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Ausfällen von Calciumsalzen, insbesondere CaCO_3 , nach dem Ausfällen der Schwermetalle erfolgt.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Ca-Fällung nach der Schwermetallfällung ohne vorherige fest-flüssig Trennung der ausgefällten Schwermetalle durchgeführt wird und dass die entstehende Suspension dann durch Co-Sedimentation von Schwermetallen und Calciumsalzen in eine flüssige und eine feste Phase separiert wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt c) weiters das Ausfällen von Lithium als Li_2CO_3 umfasst, wobei als Fällungsmittel bevorzugt Carbonate verwendet werden, die eine größere Löslichkeit als Li_2CO_3 aufweisen, insbesondere Na_2CO_3 oder K_2CO_3 .
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt c) nach dem Ausfällen von Schwermetallen und ggf. nach dem Ausfällen von Calcium weiters das Zusetzen oder Erzeugen eines starken Oxidationsmittels, umfasst, um Sulfid-Anionen (S^{2-}) zu entfernen.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Zusetzen oder Erzeugen des starken Oxidationsmittels nach der Sulfidfällung und vor dem Ausfällen von Calcium erfolgt.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass am Ende von Schritt c) eine starke Säure, insbesondere HCl zugesetzt wird, um den pH-Wert abzusenken.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass Abwärme aus dem Zementherstellungsprozess, insbesondere aus dem Vorwärmer oder dem Klinkerkühler bei der fraktionierten Kristallisation in Schritt d) zum Verdampfen der behandelten Sole und ggf. zur Trocknung des erhaltenen Salzes verwendet wird.

23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Abwärme aus dem Zementherstellungsprozess, insbesondere dem Vorwärmer oder dem Zementkühler einer Dampferzeugung zugeführt wird und der Dampf zum Erwärmen und Verdampfen der behandelten Sole in Schritt d) verwendet wird, wobei das verdampfte Wasser der Sole zumindest teilweise der Dampferzeugung zugeführt wird.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass das in Schritt d) verdampfte Wasser der Sole zumindest teilweise zum Aufschlämmen der Bypass-Stäube und/oder zum Aufschlämmen oder Auswaschen der im ersten und/oder einem weiteren Abtrennungsschritt abgetrennten Feststoffe verwendet wird.

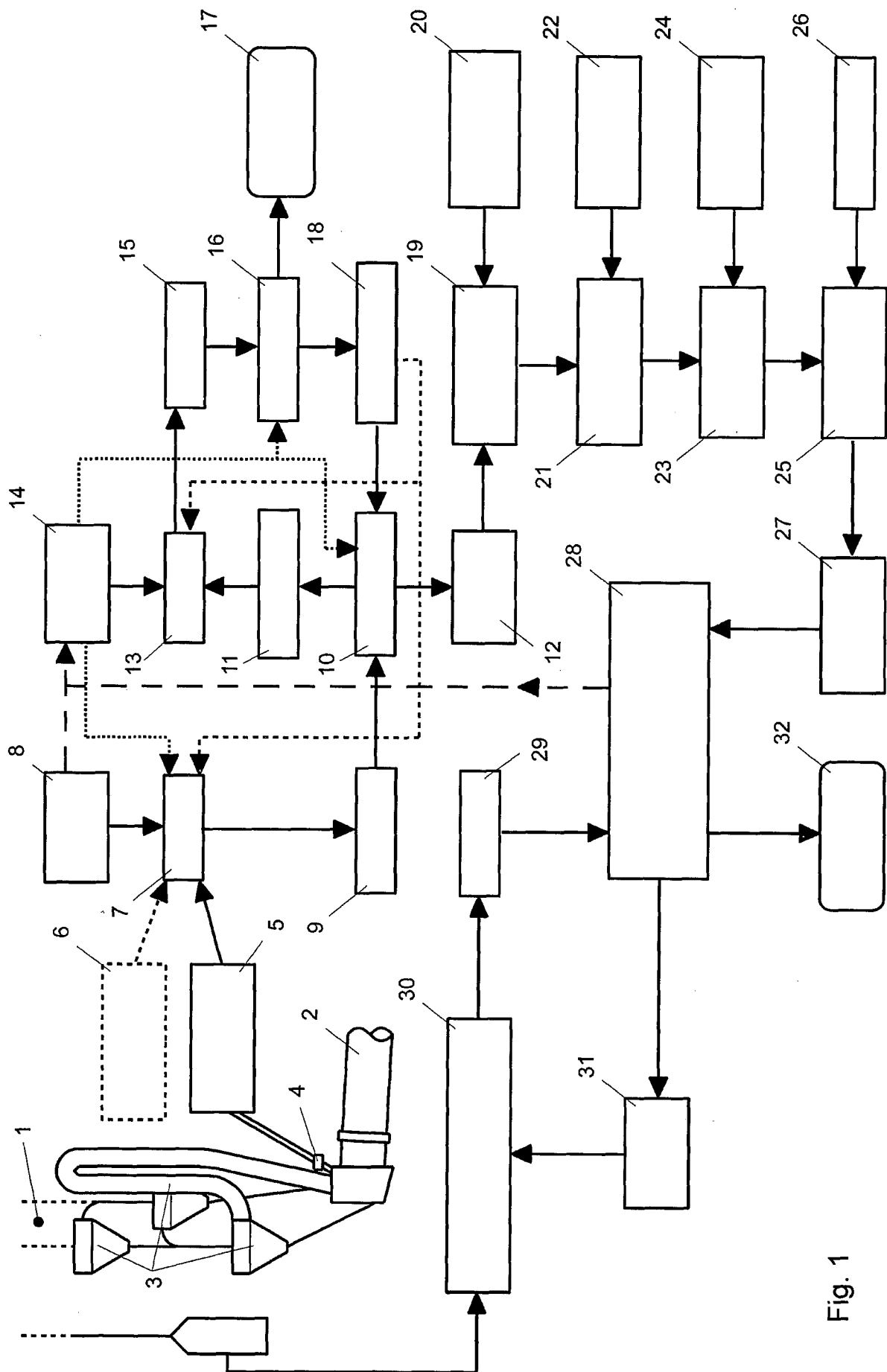


Fig. 1

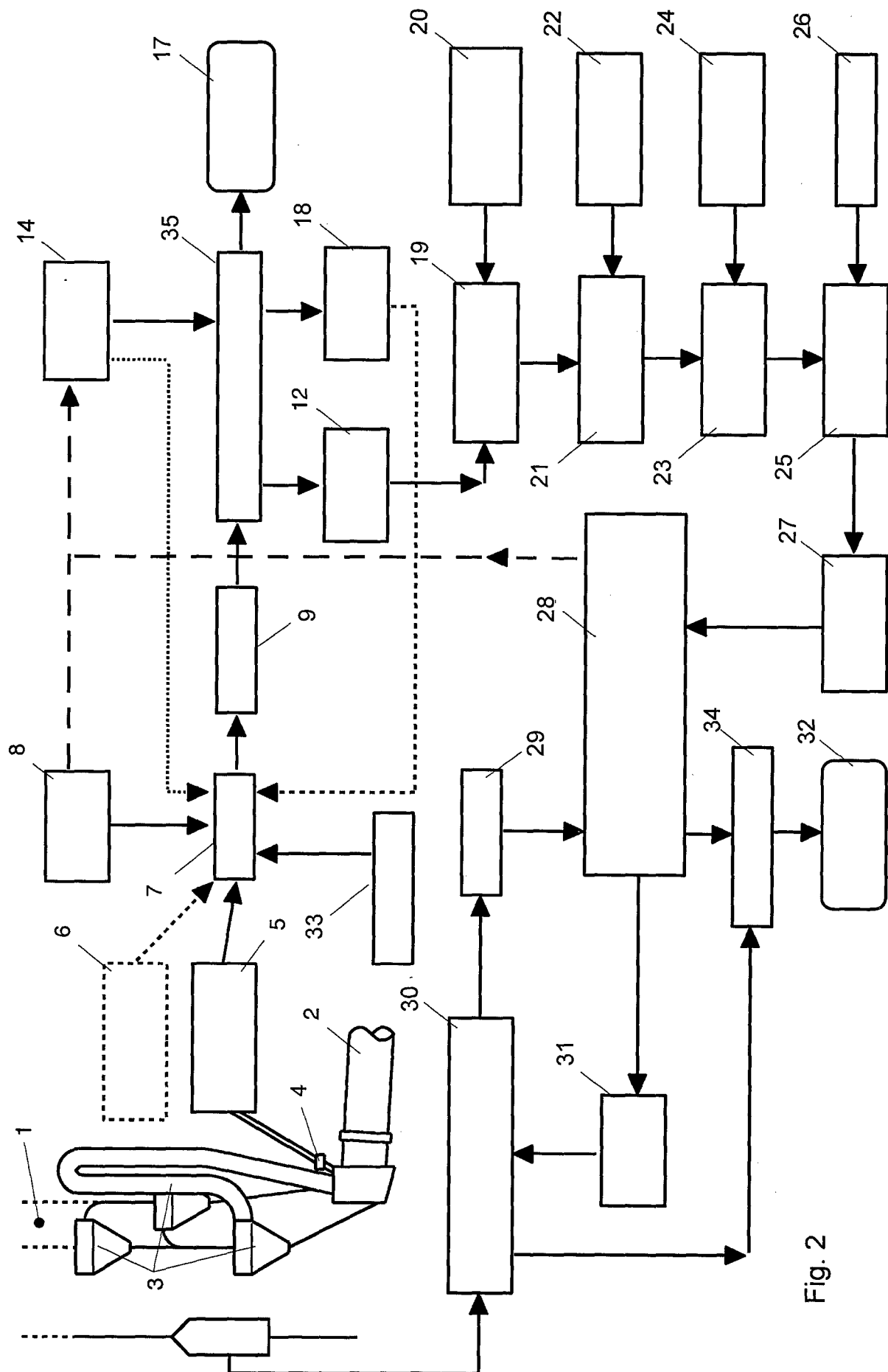


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/AT2012/000109

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C04B7/43 C04B7/60
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2009/283016 A1 (MOHAMED ABDEL-MOHSEN ONSY [AE] ET AL) 19 November 2009 (2009-11-19) paragraphs [0007], [0026], [0027], [0030], [0087], [0134], [0135] -----	1-24
A	US 2003/061972 A1 (KEY JERRY F [US] KEY JR JERRY F [US]) 3 April 2003 (2003-04-03) the whole document ----- -/-	1-24



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 September 2012

Date of mailing of the international search report

25/09/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Roesky, Rainer

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/AT2012/000109

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	R:W:PETERS, L.SHEM: "Separation of Heavy Metals: Removal from Industrial Wastewaters and contaminated Soil", ENGINEERING FFOUNDATION INTERNATIONAL CONFERENCE ON "EMERGING SEPARATION TECHNOLOGIES FOR METALS AND FUELS; PALM BEACH, 4 March 1993 (1993-03-04), pages 1-62, XP002682708, the whole document -----	1-24
A	STEPHEN MCANALLYA ET AL: "Nickel Removal from a Synthetic Nickel-Plating Wastewater Using Sulfide and Carbonate for Precipitation and Coprecipitation", SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY, DEKKER, NEW YORK, NY, US, vol. 19, no. 2-3, 1 January 1984 (1984-01-01), pages 191-217, XP009162124, ISSN: 0149-6395 the whole document -----	1-24
X,P	WO 2012/024511 A1 (MERCUTEK LLC [US]; LESNIAK THOMAS [US]; POLING CHRISTOPHER [US]; D AMI) 23 February 2012 (2012-02-23) the whole document -----	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/AT2012/000109

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2009283016 A1	19-11-2009	AU 2009247686 A1	19-11-2009
		CA 2722695 A1	19-11-2009
		EP 2303793 A1	06-04-2011
		JP 2011522686 A	04-08-2011
		US 2009283016 A1	19-11-2009
		US 2011065854 A1	17-03-2011
		WO 2009138857 A1	19-11-2009

US 2003061972 A1	03-04-2003	CA 2429456 A1	23-11-2004
		US 2003061972 A1	03-04-2003

WO 2012024511 A1	23-02-2012	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C04B7/43 C04B7/60
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C04B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2009/283016 A1 (MOHAMED ABDEL-MOHSEN ONSY [AE] ET AL) 19. November 2009 (2009-11-19) Absätze [0007], [0026], [0027], [0030], [0087], [0134], [0135] -----	1-24
A	US 2003/061972 A1 (KEY JERRY F [US] KEY JR JERRY F [US]) 3. April 2003 (2003-04-03) das ganze Dokument ----- -/-	1-24



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. September 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/09/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Roesky, Rainer

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	R:W:PETERS, L.SHEM: "Separation of Heavy Metals: Removal from Industrial Wastewaters and contaminated Soil", ENGINEERING FPOUNDATION INTERNATIONAL CONFERENCE ON "EMERGING SEPARATION TECHNOLOGIES FOR METALS AND FUELS; PALM BEACH, 4. März 1993 (1993-03-04), Seiten 1-62, XP002682708, das ganze Dokument -----	1-24
A	STEPHEN MCANALLYA ET AL: "Nickel Removal from a Synthetic Nickel-Plating Wastewater Using Sulfide and Carbonate for Precipitation and Coprecipitation", SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY, DEKKER, NEW YORK, NY, US, Bd. 19, Nr. 2-3, 1. Januar 1984 (1984-01-01), Seiten 191-217, XP009162124, ISSN: 0149-6395 das ganze Dokument -----	1-24
X,P	WO 2012/024511 A1 (MERCUTEK LLC [US]; LESNIAK THOMAS [US]; POLING CHRISTOPHER [US]; D AMI) 23. Februar 2012 (2012-02-23) das ganze Dokument -----	1-24

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT2012/000109

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2009283016	A1	19-11-2009	AU 2009247686 A1 19-11-2009
			CA 2722695 A1 19-11-2009
			EP 2303793 A1 06-04-2011
			JP 2011522686 A 04-08-2011
			US 2009283016 A1 19-11-2009
			US 2011065854 A1 17-03-2011
			WO 2009138857 A1 19-11-2009

US 2003061972	A1	03-04-2003	CA 2429456 A1 23-11-2004
			US 2003061972 A1 03-04-2003

WO 2012024511	A1	23-02-2012	KEINE
